

# PRODUCTION OF NEW VINYL-CIS-BUTADIENE RUBBER AND VINYL-CIS-BUTADIENE RUBBER COMPOSITION

**Publication number:** JP2000044633 (A)

**Publication date:** 2000-02-15

**Inventor(s):** NAKAMURA HIROYUKI; NAKAJIMA TAKESHI; MAEDA KOJI

**Applicant(s):** UBE INDUSTRIES

**Classification:**

**- international:** C08L9/00; C08F136/06; C08L9/00; C08F136/00; (IPC1-7): C08F136/06; C08L9/00

**- European:**

**Application number:** JP19980218013 19980731

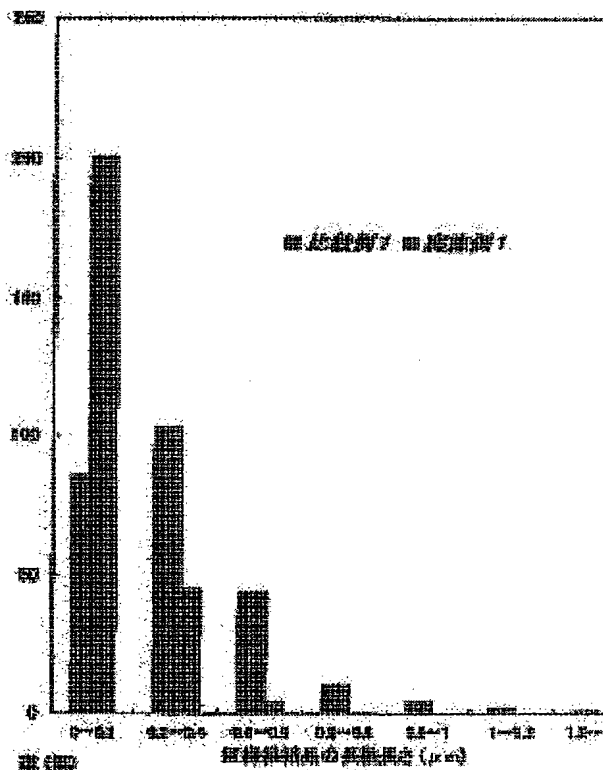
**Priority number(s):** JP19980218013 19980731

**Also published**

JP3855480 (

## Abstract of JP 2000044633 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a vinyl-cis-butadiene rubber and a vinyl-cis-butadiene rubber composition improved in molding processability, tensile stress, tensile strength, flex crack growth resistance, etc. **SOLUTION:** This vinyl-cis-butadiene rubber is obtained by mixing (A) 1,3-butadiene with an inert solvent consisting essentially of a 4C fraction, (B) regulating the concentration of moisture in the resultant mixture, (C) adding  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  [R is a 1-6C alkyl group or a cycloalkyl group; X is a halogen element; (n) is 1.5-2] which is one component of a cis-1,4 polymerization catalyst and a soluble cobalt compound that is another component of the cis-1,4 polymerization catalyst to the resultant mixture and carrying out the cis-1,4 polymerization and (D) making a syndiotactic-1,2 polymerization catalyst prepared from the soluble cobalt compound, the general formula:  $\text{AlR}_3$  (R is a 1-6C alkyl group or a cycloalkyl group) and carbon disulfide present in the obtained polymerization reactional mixture and conducting the syndiotactic-1,2 polymerization of the 1,3-butadiene.



**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 05:15:41 JST 01/15/2009

Dictionary: Last updated 12/10/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Technical term

---

**CLAIM + DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] 1,3-butadiene -- \*\*\*\*- 1 -- [ it polymerizes four times and ] in syndiotactic 1 and the method of polymerizing two times subsequently (A) 1,3-butadiene and C4 1,3-butadiene and C4 which mixed the inactive organic solvent which uses a cut as a principal component, and were (B) Obtained Adjust the concentration of the moisture of the mixture which consists of an inactive organic solvent which uses a cut as a principal component, and subsequently (C) The general formula  $AlR_n$  which is one component of \*\*\*\*- 1 and four polymerization catalysts X3-n (However R being the alkyl group, phenyl group, or cycloalkyl machine of carbon numbers 1-6, and X being a halogen element n number of 1.5-2) [ the organoaluminium compound of the halogen content expressed, and the soluble cobalt compound which is other one component of \*\*\*\*- 1 and four polymerization catalysts ] adding into said mixture -- 1,3-butadiene -- \*\*\*\*- 1 -- [ it polymerizes four times and ] (D) [ the syndiotactic 1 and two polymerization catalysts which are acquired from the organoaluminium compound expressed with a soluble cobalt compound and general formula  $AlR_3$  (however, R is the alkyl group, phenyl group, or cycloalkyl machine of carbon numbers 1-6) in the obtained polymerization reaction mixture, and carbon disulfide ] New vinyl cis- -\*\*\*\*\* which is made to exist, makes 1,3-butadiene syndiotactic 1 and is characterized by polymerizing two times The production method of NGOMU.

[Claim 2] C4 Production method of vinyl \*\*\*\*- butadiene rubber according to claim 1 with which the inactive organic solvent which uses a cut as a principal component is chosen from n-butane, \*\*\*\*- 2-butene, transformer 2-butene, and butene-1.

[Claim 3] 3 to 30 weight % of :(a) boil n-hexane insoluble matters which a vinyl \*\*\*\*- butadiene rubber constituent becomes from (a) - (b) below;

(1) Boil n-hexane insoluble matters are syndiotactic 1 and 2-polybutadiene, the (2) syndiotactic 1 and 2-polybutadiene are staple fiber crystals, and distribution of the macro-axis length of (3) staple-fiber crystal is [ 98% or more of fiber length ] less than 0.6 micrometer. 97 to 70 weight % of (b) boil n-hexane soluble matters whose 70% or more is less than 0.2 micrometer;

(1) It is characterized by the microstructure of a boil n-hexane soluble matter being 90% or more of \*\*\*\*- 1, and 4-polybutadiene.

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is C4. It is related with the production method and VCR constituent of vinyl \*\*\*\*- butadiene rubber (it abbreviates to VCR hereafter) which consist of \*\*\*\*- 1 in the inactive organic solvent which uses a cut as a principal component, four polymerizations, and syndiotactic 1 and two polymerizations. It is related with the further improvement of VCR which improved the moldability of butadiene rubber (it abbreviates to BR hereafter), tensile stress, tensile strength, flex crack-proof growth possibility, etc. which are \*\*\*\*- 1 and 4 polybutadiene in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally the production method of VCR Alicycle group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, n-hexane, and n-heptane, cyclohexane, and cyclopentane, and these halogenation group hydrocarbons, for example, chlorobenzene, It has been performed by inactive organic solvents, such as a methylene chloride. When these solvents were used, the viscosity of a polymerization solution is high, there was a problem in churning, heat transmission, a transfer, etc., and excessive energy was required for recovery of a solvent. Moreover, said solvent was that which is dramatically dangerous for environment for a carcinogenic operation because of toxicity.

[0003] As a production method of VCR In the inactive organic solvent of \*\*\*\*\*, water, [ the catalyst acquired from the organic aluminium chloride which can be expressed with a soluble cobalt compound and general formula  $AlR_nX_{3-n}$  (however R being the alkyl group, phenyl group, or cycloalkyl machine of carbon numbers 1-6, and X being a halogen element n number of 1.5-2) ] using -- 1,3-butadiene -- \*\*\*\*- 1 -- [ it polymerizes four times, and BR is manufactured and ] Subsequently, to this polymerization system [ 1,3-butadiene and/or said solvent ] Whether it adds [ or the syndiotactic 1 and two polymerization catalysts which are acquired from the organoaluminium compound which can express with a soluble cobalt compound and general formula  $AlR_3$  (however, R is the alkyl group, phenyl group, or cycloalkyl machine of carbon numbers 1-6) without adding, and carbon disulfide ] It is made to exist and syndiotactic 1 and the method (a JP,49-17666,B number, JP,49-17667,B number) of carrying out 2 polymerizations (it abbreviating to 1 and 2 polymerization hereafter) are well-known in 1,3-butadiene.

[0004] Moreover, to JP,S62-171,B, JP,S63-36324,B, JP,H2-37927,B, JP,H2-38081,B, and JP,H3-63566,B as a manufacturing method of VCR the bottom of existence of carbon disulfide, or the bottom of absent -- 1,3-butadiene -- \*\*\*\*- 1 -- [ it polymerizes four and ] After manufacturing VCR or manufacturing VCR, the method of circulating the 1,3-butadiene which separates and collects 1,3-butadiene and carbon disulfide and does not contain carbon disulfide substantially, and the aforementioned inactive organic solvent etc. is

indicated. Furthermore, to JP,H4-48815,B, the die swell ratio of a compound is small, and VCR the vulcanizate excelled [ VCR ] in tensile stress suitable as a sidewall of a tire and flex crack-proof growth possibility is indicated.

[0005]

[Problem to be solved by the invention] The production method of these VCR However, alicycle group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, n-hexane, and n-heptane, cyclohexane, and cyclopentane, and these halogenation group hydrocarbons, For example, since it is performed by inactive organic solvents, such as chlorobenzene and a methylene chloride, the viscosity of a polymerization solution is high, there is a problem in churning, heat transmission, a transfer, etc., excessive energy is needed for recovery of a solvent, and it has faults, such as environmental sanitation over a human body. Moreover, it is necessary to improve a compound, vulcanizate physical properties, etc. further. A water-organic aluminium chloride soluble cobalt compound is used as a catalyst component in the inactive medium which this invention is made that such a problem should be solved and mainly has a boiling point in ordinary temperature. 1,3-butadiene -- continuous -- \*\*\*\*- 1 and after polymerizing four times -- 1,3-butadiene -- continuous -- 1 -- [ it polymerizes two and ] It aims at offering the new production method and VCR constituent of VCR which are made into 3 to 30 weight % of boil n-hexane insoluble matters (it abbreviates to H.I hereafter), and 97 to 70 weight % of boil n-hexane soluble matters.

[0006]

[Means for solving problem] According to this invention, it is (A) 1,3-butadiene and C4. Mix the inactive organic solvent which uses a cut as a principal component, adjust the concentration of the moisture of the mixture which consists of 1,3-butadiene (B) Obtained and an inactive organic solvent, and subsequently (C) The general formula  $AlR_n$  which is one component of \*\*\*\*- 1 and four polymerization catalysts  $X_3-n$  (However R being the alkyl group, phenyl group, or cycloalkyl machine of carbon numbers 1-6, and X being a halogen element n number of 1.5-2) [ the organoaluminium compound of the halogen content expressed, and the soluble cobalt compound which is other one component of \*\*\*\*- 1 and four polymerization catalysts ] adding into said mixture -- 1,3-butadiene -- \*\*\*\*- 1 -- [ it polymerizes four and ] (D) [ the syndiotactic 1 and two polymerization catalysts which are acquired from the organoaluminium compound expressed with a soluble cobalt compound and general formula  $AlR_3$  (however, R is the alkyl group, phenyl group, or cycloalkyl machine of carbon numbers 1-6) in the obtained polymerization reaction mixture, and carbon disulfide ] making it exist -- 1,3-butadiene -- syndiotactic 1 -- 2 polymerizations (it abbreviates to 1 and 2 polymerization hereafter) are carried out, and new vinyl \*\*\*\*- butadiene rubber (it abbreviates to VCR hereafter) is offered. And C4 The inactive organic solvent which uses a cut as a principal component is chosen from n-butane, \*\*\*\*- 2-butene, transformer 2-butene, and butene-1. And the following (a) and : which consists of (b) -- that is, A boil n-hexane insoluble matter (a) 3 - 30 weight %; (1) A boil n-hexane insoluble matter (It abbreviates to H.I hereafter) are syndiotactic 1 and 2-polybutadiene (it abbreviates to SPBD hereafter), the distributed voice of (2) SPBD is a staple fiber crystal, and distribution of the macro-axis length of (3) staple-fiber crystal is [ 98% of fiber length ] less than 0.6 micrometer. Moreover 70% or more is less

than 0.2 micrometer, the VCR constituent with which the microstructure of (b) boil n-hexane soluble matter 97 - a 70 weight %;(1) boil n-hexane soluble matter consists of 90% or more of \*\*\*\*- 1 and 4-polybutadiene is offered.

[0007]

[Mode for carrying out the invention] One mode of the production method of VCR of this invention and a VCR constituent is explained first. 1,3-butadiene and a carbon number are 4C4. The inactive media which use a cut as a principal component are 1,3-butadiene and C4 preferably. 10weight % or more, the rate of 1,3-butadiene to the total quantity with the inactive medium which uses a cut as a principal component is mixed so that it may become 10 to 60 weight % especially. Since controlling of the production method of VCR becomes difficult for 60weight % or more of a case and the efficiency of the production method of VCR falls at 10 or less weight %, it is not desirable.

[0008] A carbon number is 4C4. as an inactive organic solvent which uses a cut (the following and C4 it abbreviates to a cut) as a principal component BR manufactured is dissolved, or even if it does not dissolve, especially if it is the inactive medium which there is no adhesion in churning, a transfer, heat transmission, and a polymerization reaction tub, and does not have a bad influence on the activity of a catalyst, it will not be restricted, but at this invention, it is C4. The inactive organic solvent which uses a cut as a principal component is used. \*\*\*\*- 2-butene and transformer 2-butene are contained 50weight % or more preferably, and it is C4, such as butene-1 and n-butane, in addition to \*\*\*\*- 2-butene and transformer 2-butene. The hydrocarbon which uses a cut as a principal component is used. Carbon numbers are C1 - C3. If a cut is used, manufacture of VCR under low temperature and high pressure is needed, productivity also falls, and it becomes a cost overrun, and is not economical at that of \*\*. Moreover, since the dice well characteristics of having excelled since the distributed state of the staple fiber crystal of SPBD to the inside of BR was not formed like this invention when inert solvents, such as benzene, toluene, xylene, and chlorobenzene, were used, high tensile stress and tensile strength, and high flex crack growth performance are not discovered, it is not desirable. However, benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, etc. can be used, for example as a solvent for catalyst preparation.

[0009] Next, 1,3-butadiene and above C4 The concentration of the moisture in the mixed media obtained by having mixed the inactive organic solvent which uses a cut as a principal component is adjusted. The range of 0.1-1.0mol of moisture is 0.2-1.0mol especially preferably preferably per 1mol of organic aluminium chloride in said medium. that catalytic activity falls except this range, or \*\*\*\*- 1 and 4 structure content fall \*\*\*\* - molecular weight - unusual - a fall - or since it cannot become high, the development of the gel at the time of a polymerization cannot be controlled, but adhesion of the gel to a polymerization tank etc. takes place for this reason and continuous polymerization time cannot be extended further, it is not desirable. The method of adjusting the concentration of moisture can apply a well-known method. Addition and the method (JP,H4-85304,A) of distributing are also effective through a porosity filter medium.

[0010] 1,3-butadiene and C4 Organic aluminium chloride is added in the solution obtained by having adjusted the concentration of the moisture in the inactive medium solution which uses a cut as a principal

component. General formula  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  as an example of organic aluminium chloride expressed [ diethyl aluminium mono-chloride, a diethyl aluminium mono-chloride, diisobutyl aluminium mono-chloride, dicyclohexyl aluminium mono-chloride, diphenyl aluminium mono-chloride, diethyl aluminiumsesquichloride, etc. ] It can mention suitably. Especially as an example of the amount of the organic aluminium chloride used, 0.1 or more millimoles per whole quantity of 1mol of 1,3-butadiene of 0.5 to 50 millimoles are desirable.

[0011] subsequently — adding a soluble cobalt compound to the mixed media which added organic aluminium chloride — \*\*\*\*- 1 — it polymerizes four times. As a soluble cobalt compound, it is C4. [ the inactive medium or liquid 1,3-butadiene which uses a cut as a principal component / be / it / meltable ] Or Cobalt which can be distributed uniformly (II) Acetylacetonato, Cobalt (III) beta-diketone complex of Cobalt, such as acetylacetonato, The cobalt salt of with a carbon numbers [ , such as a beta-keto-acid-ester complex of Cobalt like the Cobalt aceto ethyl acetate complex, Cobalt octoate, Cobalt NAFUTENETO, and Cobalt benzoate ] of six or more organic carboxylic acid, a cobalt chloride pyridine complex, Halogenation Cobalt complexes, such as a cobalt chloride ethyl alcohol complex, etc. can be mentioned. As for especially the amount of the soluble cobalt compound used, it is desirable that 0.001 or more millimoles per mol are 0.005 or more millimoles of 1,3-butadiene. Moreover, the molar ratio (aluminum/Co) of the organic aluminium chloride to a soluble cobalt compound is ten or more, and it is desirable that it is 50 especially or more. Moreover, it is also possible to use the organic-carboxylic-acid salt of nickel, the organic complex salt of nickel, and an organolithium compound besides a soluble cobalt compound.

[0012] temperature -100 degree C with \*\*\*\*- 1 and the temperature of greater than 0 degree C which polymerizes four times — desirable — 10-100 degrees C — further — desirable — the range up to 20-100 degrees C — 1,3-butadiene — \*\*\*\*- 1 — it polymerizes four times. The range of polymerization time (mean residence time) of 10 minutes - 2 hours is desirable. As for the polymer concentration after \*\*\*\*- 1 and 4 polymerizations, it is desirable to perform \*\*\*\*- 1 and four polymerizations so that it may become 5 to 26 weight %. A polymerization tank connects one tub or a two or more-tub tub, and is performed. A polymerization is performed by carrying out churning mixing of the solution within a polymerization tank (curing units). The equipment indicated as a polymerization tank used for a polymerization, a polymerization tank, for example, a JP,40-2645,B number, with hyperviscous liquid churning equipment, can be used.

[0013] Alpha olefin, such as nonconjugated diene, such as \*\*\*\*- 1 of this invention, a molecular weight modifier well-known at the time of 4 polymerizations, for example, cyclo-octadiene, allene, and methyl allene (1, 2-butadiene), or ethylene, propylene, and butene-1, can be used. Moreover, in order to control generation of the gel at the time of a polymerization further, a well-known antigelling agent can be used. \*\*\*\*- 1 and 4-structure content — general — 90% or more — especially — 95% or more — Mooney viscosity (ML1+4, 100 degrees C, and the following abbreviate to ML) 10-130 — it is 15-80 preferably and a part for a gel is not contained substantially.

[0014] Even if it adds 1,3-butadiene into \*\*\*\*- 1 and 4 polymerization-reaction mixture which were obtained by carrying out like the above, it is not necessary to add. And general formula  $\text{AlR}_3$  The organoaluminium

compound which can express, and carbon disulfide and VCR whose 97 to 70 weight % of boiling point n-hexane soluble matters and H.I add the aforementioned soluble cobalt compound, polymerize 1,3-butadiene 1 or 2 times, and consist of 3 to 30 weight % if are manufactured. General formula AIR<sub>3</sub> As an organoaluminium compound which can express, trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, a bird n-hexyl aluminium, a triphenyl aluminium, etc. can be mentioned suitably. 0.1 or more millimoles per 1mol of 1,3-butadiene of especially organoaluminium compounds are 0.5-50 or more millimoles. Although carbon disulfide in particular is not limited, it is desirable that it is what does not contain moisture. The concentration of carbon disulfide of below 20 millimoles / L is 0.01 to 10 millimole /L especially preferably. You may use phenyl isothiocyanate well-known as substitution of carbon disulfide, and a xanthogenic acid compound.

[0015] temperature - with 1 and the temperature of greater than 0 degree C which polymerizes two times - 10-100-degree C 100 degrees C polymerize 1,3-butadiene 1 or 2 times still more preferably preferably in the range up to 20-100 degrees C. To 1 and the polymerization system at the time of polymerizing two times, 1, 1 at the time of 2 polymerizations, and the yield of 2-polybutadiene can be increased by 1 per aforementioned cis- polymerization liquid 100 weight part - 50 weight part, and adding 1,3-butadiene of 1 - 20 weight part preferably. The range of polymerization time (mean residence time) of 10 minutes - 2 hours is desirable. As for the polymer concentration after 1 and 2 polymerizations, it is desirable to perform 1 and 2 polymerization so that it may become 9 to 29 weight %. A polymerization tank connects one tub or a two or more-tub tub, and is performed. A polymerization is performed by carrying out churning mixing of the polymerization solution within a polymerization tank (curing units). Since a hyperviscous next door and polymer adhere further easily during 1 and 2 polymerizations as a polymerization tank used for 1 and 2 polymerization, the equipment indicated to a polymerization tank with hyperviscous liquid churning equipment, for example, JP,S40-2645,B, can be used.

[0016] After a polymerization reaction reaches predetermined conversion, a well-known age resistor can be added according to a conventional method. As a representative of an age resistor, the dilauryl 3 of bird nonyl phenyl FOSUFAITO (TNP) of 2 of a phenol system, 6-G t-butyl p-cresol (BHT), and a phosphorus system and a sulfur system, 3'-thiodipropionate (TPL), etc. are mentioned. It may be independent, or two or more sorts may be combined, you may use, and addition of an age resistor is 0.001 - 5 weight part to a VCR100 weight part. Next, a terminator is added to a polymerization system and it stops. For example, the method of introducing into a polymerization solution organic acids, such as inorganic acids, such as a method, hydrochloric acid, and sulfuric acid, acetic acid, and benzoic acid, and hydrogen chloride gas which supply a polymerization stop tub after the end of a polymerization reaction, and feed polar solvents, such as alcohols, such as methanol and ethanol, and water, into this polymerization solution in large quantities etc., It is a method well-known in itself. Subsequently, VCR generated according to the usual method is separated, and it washes, and dries.

[0017] Thus, as for obtained VCR, 97 to 70 weight % of boil n-hexane soluble matters and H.I consist of 3 to 30 weight %, microstructure is 90% or more of \*\*\*\*- 1, and 4-polybutadiene, and a boil n-hexane soluble

matter is SPBD whose fusing point of H.I is 180-215 degrees C. ML – 20-150 – it is 25-100 preferably. In BR matrix, distribute uniformly as a detailed crystal and SPBD very much SPBD distributed in VCR [ with a detailed staple fiber crystal ] It has structure which the distance between crystals was shortened and restrained BR in the meantime, and the distribution of the macro-axis length of the staple fiber crystal is less than 0.6 micrometer in 98% or more of fiber length, and is less than 0.2 micrometer in 70% or more of fiber length. On the other hand, as for distribution of the macro-axis length of the staple fiber crystal, the conventional VCR was less than 1.0 micrometers in 98% or more of fiber length, and was less than 0.4 micrometer in 70% or more of fiber length. Distribution differed clearly.

[0018] Thus, distillation separates from the mixture containing unreacted 1,3-butadiene, the inactive medium, and carbon disulfide of the remainder which carried out the separation acquisition of the obtained VCR as 1,3-butadiene and an inactive medium. On the other hand, separation removal of the carbon disulfide is carried out for carbon disulfide by adsorption Separation Sub-Division or Separation Sub-Division of a carbon disulfide addition product, and 1,3-butadiene and the inactive media which do not contain carbon disulfide substantially are collected. Moreover, 1,3-butadiene and the inactive medium which do not contain carbon disulfide substantially are also recoverable also by distillation recovering three components from the aforementioned mixture, and carrying out separation removal of the carbon disulfide from this distillation by the aforementioned adsorption separation or carbon disulfide accretion Separation Sub-Division. They are used for the newly filled-up 1,3-butadiene by the carbon disulfide collected as mentioned above and the inactive medium, mixing.

[0019] If continuous service is carried out by the method of depending on this invention, it excels in the operativity of a catalyst component and VCR can be industrially manufactured continuously advantageously at high catalyst efficiency for a long time. Continuation manufacture can be industrially carried out advantageously in a high invert ratio, without the inner wall in a polymerization tank, churning wings, and other churning adhering to a slow portion especially.

[0020] It blends with other synthetic rubber in which VCR obtained by this invention is independent, or natural rubber. Blend, if required, will carry out oil extension with a process oil, subsequently add and vulcanize bulking agents, such as carbon black, a vulcanizing agent, and a vulcanization accelerator and others usual compounding agent, and as an object for tires It is useful and, in addition to this, is used for a tread, SAIWORU, stiffener, a bead filler, an inner liner, a carcass, etc. by the rubber use as which the mechanical property and abrasion resistance of a hose, other belt and various industrial goods, etc. are required. Moreover, it can also be used as a modifier of plastics.

[0021] [ the constituent which added and kneaded the aforementioned compounding agent to VCR obtained by this invention ] As compared with VCR obtained by the method which uses solvents, such as conventional benzene, toluene, hexane, cyclohexane, and chlorobenzene, the die swell ratio (ratio of the path of the compound at the time of extrusion to the diameter of a die orifice) is small excellent in extrusion nature. It is characterized by expressing the ratio of  $D_{sn}/D_{so}$ , and the relation of  $H.I=w$  (weight %) in a VCR constituent (compound) with the following formulas in the relation between the die swell ratio ( $D_{sn}$ ) by this



invention, and the die swell ratio (Dso) by said conventional method. Namely,  $D_{sn}/D_{so} \leq -0.02w +$  The relation of  $H.I=w$  (weight %) in 1 however VCR constituent  $=T$  (weight part), and VCR loadings  $=v$  (weight part) and a VCR constituent is  $w=(vH.I)/T$ . If H.I in a VCR constituent increases, a die swell ratio will become small and extrusion nature will be improved. That is, the difference of the die swell ratio between the VCR constituent of this invention and the conventional VCR constituent shows that it becomes so large that H.I in a compound increases, and extrusion nature becomes good.

[0022] Moreover, vulcanization of the VCR constituent (compound) obtained by this invention will raise hardness and tensile stress. It compares with VCR remarkable [ in tensile stress ] and obtained by said conventional method 100%, especially. A reinforcing effect is improved sharply, it is and the ratio of the 100% tensile stress (Mn100) by this invention and the 100% tensile stress (Mo100) by said conventional method and the relation of  $H.I=w$  in a compound (weight %) are characterized by what is expressed with the following formulas. namely,  $- Mn100 / Mo100 \geq 0.03w +$  It is as aforementioned that they are 1, however  $w=(vH.I)/T$ . If H.I of a compound increases, the 100% tensile stress of vulcanizate will become large. That is, the difference of the 100% tensile stress between VCR of this invention and the conventional VCR becomes so large that H.I in a compound increases, and shows that a reinforcing effect increases.

[0023]

[Working example] Hereafter, although this invention is concretely explained based on a work example, these do not limit the purpose of this invention. moreover, the base of VCR -- the physical properties of rubber, the physical properties of a compound, and the physical properties of vulcanizate were measured as follows.

Weight % showed the remaining extraction part which carried out boil extraction of a boil n-hexane insoluble matter and the H.I.; 2g VCR with the Soxhlet extractor in 200ml of n-hexane for 4 hours.

Fusing point of a boil n-hexane insoluble matter :: the peak temperature of the endotherm curve by a differential scanning calorimeter (DSC) determined the boil n-hexane remaining extraction part.

Microstructure of a boil n-hexane soluble matter :: it measured by infrared absorption spectroscopy. Mooney viscosity, 1+4, 100 degrees C of ML(s), ML:: it is JIS about the Mooney viscosity of a boil n-hexane soluble matter, VCR, and a compound. It is the value measured at 100 degrees C according to K6300.

T-cp:: it is the value which measured the viscosity of a boil n-hexane soluble matter or the 5-weight % toluene solution at 25 degrees C of BR, and was shown by a centipoise (cp).

Molecular weight distribution :: With the tetrahydrofuran solution of a boil n-hexane soluble matter, from the calibration curve which uses 40 degrees C and standard polystyrene with gel permeation chromatography (GPC, Toso, HLC-802A) A weight average molecular weight (Mw), The number average molecular weight (Mn) and the molecular weight distribution (Mw/Mn) were searched for.

etasp/c:: reduced viscosity was measured at 135 degrees C from the 0.20g/dl tetralin solution as a standard of the size of the molecular weight of a boil n-hexane insoluble matter.

Die swell ratio :: Using workability measuring apparatus (Monsanto Co., MPT), as a standard of the extrusion workability of a compound It extruded with the shear rate of 100 degrees C and 100sec<sup>-1</sup>, the ratio

of the path of the compound at the time to the diameter of a die orifice (however, ratio-of-length-to-diameter=1.5mm / 1.5mm) was measured, and it asked for the die swell ratio. Moreover, the dice well index was computed by having set the comparative example 1 to 100. It is shown that workability is so good that these figures are small.

Vulcanization conditions :: the vulcanization curve of the compound was measured using the curelast meter (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., JSR curelast meter 2F), and press cure was carried out at 150 degrees C from the result for 40 minutes.

hardness, \*\*\*\*, and tear test: —; — vulcanizate — JIS measuring at a room temperature according to K6250, K6251, and K6252 — respectively — hardness, 100% tensile stress (kg/cm<sup>2</sup>), and tensile strength (kg/cm<sup>2</sup>) — it was extended and tearing strength (kg/cm) showed(%).

Flex-crack growth possibility::JIS The number of double bends at the time of a crack growing to 15mm with stroke 56mm and 2mm of initial cracks according to K6260 showed.

Electron microscope photograph : Start;VCR to the sample of a 2mm angle, and it is immersed into sulfur monochloride / carbon disulfide =1:1 solution for 72 hours. An ultrathin section is cut down for the vulcanizate air-dried for three days after it vulcanized the double bond of the cis- portion of VCR alternatively and acetone washed enough by a microtome. The osmium tetrachloride steam dyed the double bond of the vinyl portion of VCR, the length of the macro axis of a staple fiber was visually measured as a form of the SPBD crystal of VCR from the 5,000 time photograph observed and acquired with the transmission electron microscope (made in Hitachi, H-7100), and the distribution map was created by the 0.2-micrometer unit. Moreover, mean-fiber-length axis length was found.

[0024] [Work example 1] \*\*\*\*- 2-butene is used as a principal component for the 1,3-butadiene which dissolved predetermined moisture by concentration 32weight %. C4 to contain [ cut (68 weight %) mixed media (moisture; 2.09 millimole /L) ] while supplying 12.5l./h (carbon disulfide 20 mg/L is contained) to the ageing tank made from stainless steel with an agitator with a capacity of 2l. held at 20 degrees C Diethyl aluminium chloride (10weight % of a n-hexane solution, 3.13 mmol/L) is supplied, and the diethyl aluminium chloride / water molar ratio in this reaction vessel solution are prepared to 1.5. The obtained aging liquid is supplied to the cis- polymerization tank made from stainless steel with an agitator with a capacity of 5l. held at 40 degrees C. Cobalt octoate (Cobalt octoate 0.0117 mmol/L, n-hexane solution), and the molecular weight modifier 1 and 2-butadiene (1, n-hexane solution of 2-butadiene 8.2 mmol/L;1.535 mol/L) are supplied to this cis- polymerization tank. The obtained cis- polymerization liquid was supplied to 1 made from stainless steel with a ribbon type agitator, and 2 polymerization tank of 5l. of contents, and continuous polymerization was carried out at 35 degrees C for 10 hours. Triethylaluminum (10weight % of a n-hexane solution, 4.09 mmol/L) was continuously supplied to this 1 and 2 polymerization tank. Unreacted 1,3-butadiene and C4 after supplying the obtained polymerization liquid to a mixing tub with an agitator, adding a small amount of methanol for 2 and 6-G t-butyl p-cresol to this further in addition to rubber 1 PHR and suspending a polymerization Evaporation removal of the cut was carried out, suction drying was carried out in ordinary temperature, and VCR8.3kg was obtained. ML=57 of this VCR, H.I=11.1%, fusing point =204.1

degree C of H.I,  $\eta_{sp}/c=1.84$  of H.I,  $ML=30$  of a boil n-hexane soluble matter,  $T_{cp}=62$  of a boil n-hexane soluble matter, \*\*\*\*- 1 of a boil n-hexane soluble matter, four structures = 98.5% and  $M_w = 465,000$ ,  $M_n = 188,000$ , and  $M_w / M_n = 2.47$ . 98% or more of fiber length is less than 0.6 micrometer, and 70% or more of the fiber length of distribution of the macro-axis length of the staple fiber crystal obtained from the transmission electron microscope observation photograph is less than 0.2-micrometer \*\*\*\*\*.

[0025] [a work example 2] – carrying out a cis- polymerization like a work example 1 – 1 – it polymerized two times. Except having made it 1 and 2 polymerization tank with Cobalt octoate 0.1252 mmol/L, it operated like the work example 1, continuous polymerization was carried out for 3 hours, it processed, and VCR2.3kg was obtained. The fusing point of H.I of H.I of this VCR was  $\eta_{sp}/c=1.59$  of 203.0 degrees C and H.I 17.1%. The dry blend of the BR ( $ML=29$ ,  $T_{cp}=58$ ,  $M_w = 459,000$ ,  $M_n = 185,000$ ,  $M_w / M_n = 2.47$ ) was carried out to this VCR, and VCR was adjusted to H.I=12%.  $ML=56$  of this VCR, H.I=12.0%, the fusing point of H.I = it was  $\eta_{sp}/c=1.59$  of 203.0 degrees C and H.I, and  $T_{cp}=55$  of the boil n-hexane soluble matter.

[0026] [Comparative example 1] To an inactive medium, benzene C4 Cut mixed solvent ([ 30 weight % of benzene, and \*\*\*\*- 2-butene ]) C4 used as a principal component It was VCR (the Ube Industries, Ltd. make, UBEPOL-VCR412,  $ML=43$ , H.I = 11.1%) at the time of considering it as 39 weight % of cuts, and was  $\eta_{sp}/c = 1.87$  of fusing point =201.4 degree C of H.I, and H.I.  $ML=32$  of a boil n-hexane soluble matter, \*\*\*\*- 1 of a boil n-hexane soluble matter, and four structures are 97.5% and  $M_w = 483,000$ , and  $M_n = 198,000$ , and  $M_w / M_n = 2.43$ . The distribution of the macro-axis length of the staple fiber crystal obtained from the transmission electron microscope observation photograph was less than 1.0 micrometers in 98% or more of fiber length, and was less than 0.4 micrometer in 70% or more of fiber length.

[0027] [Comparative example 2] It was BR (the Ube Industries, Ltd. make, UBEPOL-BR150) obtained using the same mixed solvent as a comparative example 1, and was  $T_{cp}=75$ ,  $M_w = 563,000$ ,  $M_n = 206,000$ , and  $M_w / M_n = 2.73$   $ML=43$ , \*\*\*\*- 1, and 4 structure =97.7%.

[0028] Compounding agents other than sulfur and a vulcanization accelerator were mixed to the compound which blended aforementioned work examples 1 and 2 and comparative examples 1 and 2 primarily according to the recipe of Table 1, and the physical properties of the compound were measured, respectively and were shown in Table 2 and 3.

[0029] Sulfur and a vulcanization accelerator were secondarily blended with the compound which blended aforementioned work examples 1 and 2 and comparative examples 1 and 2 primarily with the Banbury mixer according to the recipe of Table 1 with an open roll, and press cure was carried out at 150 degrees C. The physical-properties test sample was created according to object nature, vulcanizate nature was measured, respectively, and it was shown in Table 4. Distribution of the length of the staple fiber crystal macro axis of SPBD distributed in VCR from the electron microscope observation photograph was shown in drawing 1 . Moreover, the mean-fiber-length axis length of a work example 1 and a comparative example 1 is 0.13 micrometer and 0.30 micrometer, it is microscopic subdivision powder clearly, and distribution also differed.

[0030]

[Table 1]

配 合	配合量 (重量部)
VCR (or BR)	100
カーボンブラック (HAF)	50
プロセスオイル	10
亜鉛華 1号	5
ステアリン酸	2
老化防止剤*	1
加硫促進剤**	1
硫 黄	1.5

\*アンテージAS : アミンとケトンの反応生成物  
(大内新興化学工業社製)

\*\*ノクセラーCZ : N-シクロヘキシル-2-ベンゾ  
チアゾリルスルフェンアミド (大内新興化学  
工業社製)

[0031]  
[Table 2]

素ゴム物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ML <sub>1+4</sub> (100)	57	58	45	43
HI (%)	11	12	11	0

比較例1 : 宇部興産社製, UBEPOL-VCR412  
比較例2 : 宇部興産社製, UBEPOL-BR150

[0032]  
[Table 3]

配合物物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ML <sub>100</sub> 100℃	84	83	79	72
ダイスウェル比	1.43	1.41	1.84	2.59
ダイスウェル指数	78	77	100	141

[0033]

[Table 4]

加硫物物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
硬 さ	74	74	70	61
100%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	61	59	44	20
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	208	203	199	200
伸び (%)	340	340	340	460
引裂強さ (kg/cm)	74	78	76	72
屈曲亀裂成長性 (回×10 <sup>4</sup> )	45	48	35	0.3

[0034]

[Effect of the Invention] The vinyl cis- polybutadiene (VCR) of this invention is uniformly distributed in \*\*\*\*- 1 and a 4-polybutadiene (BR) matrix with syndiotactic 1 and the structure in which 2-polybutadiene (SPBD) crystal is very detailed. Furthermore, by restraining BR component between crystals, the staple fiber crystal distributed to microscopic \*\* discovers high hardness and the reinforcing effect of high tensile stress. While the die swell ratio of a compound is small and extrusion performance is excellent, since it is high hardness, high tensile stress, and the outstanding flex crack-proof growth possibility, it can contribute to reduction of bulking agents, such as thinning of each part material of an automobile tire, and carbon black, etc., and vulcanizate fits the low-fuel-consumption tire use.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44633

(P2000-44633A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
C 0 8 F 136/06		C 0 8 F 136/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-218013  
 (22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000000206  
 宇部興産株式会社  
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
 (72) 発明者 中村 裕之  
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
 産株式会社千葉石油化学工場内  
 (72) 発明者 仲島 毅  
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
 産株式会社千葉石油化学工場内  
 (72) 発明者 前田 孝二  
 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
 産株式会社千葉石油化学工場内

最終頁に続く

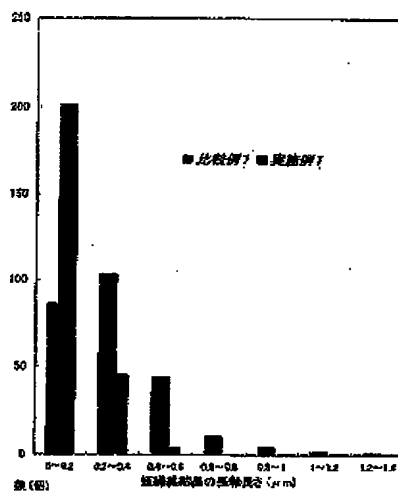
(54) 【発明の名称】 新規なビニル・シス-ブタジエンゴムの製造方法及びビ  
 タジエンゴム組成物

ニル・シス-ブ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 成形加工性及び引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂  
 成長性などを改良したビニル・シス-ブタジエンゴム及  
 びビニル・シス-ブタジエンゴム組成物。

【解決手段】 (A) 1, 3-ブタジエンとC、留分を主  
 成分とする不活性溶媒を混合し、(B) 得られた混合物  
 の水分の濃度を調節し、(C) シス-1, 4 重合触媒の  
 一成分である  $AlR_nX$ 、X (RはC<sub>1</sub>、アルキル基  
 又はシクロアルキル基、Xはハロゲン元素、nは1、5  
 ~2) とシス-1, 4 重合触媒の他の一成分である可溶  
 性コバルト化合物とを前記混合物に添加してシス-1,  
 4 重合する、(D) 得られた重合反応混合物に可溶性コ  
 バルト化合物と一般式  $AlR_n$ 、(RはC<sub>1</sub>、アルキル  
 基又はシクロアルキル基) と二硫化炭素とから得られ  
 るシンジオタクチック-1, 2 重合触媒を存在させて1,  
 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2 重合す  
 る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでシンジオタクチック-1, 2重合する方法において、(A) 1, 3-ブタジエンとC、留分を主成分とする不活性有機溶媒を混合し、(B) 得られた1, 3-ブタジエンとC、留分を主成分とする不活性有機溶媒からなる混合物の水分の濃度を調節し、次いで、(C) シス-1, 4重合触媒の成分である一般式 $AlR_nX_{3-n}$ 、(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1, 5~2の数字)で表されるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の成分である可溶性コバルト化合物とを前記混合物に添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する、そして、(D) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 $AlR_n$ 、(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合することを特徴とする新規なビニル・シス-ブタジエンゴムの製造方法。

【請求項2】 C、留分を主成分とする不活性有機溶媒がn-ブタン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1から選択される請求項1記載のビニル・シス-ブタジエンゴムの製造方法。

【請求項3】 ビニル・シス-ブタジエンゴム組成物が以下(a)~(b)からなる：

(a) 沸騰n-ヘキサン不溶分3~30重量%；  
(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分がシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンであり、(2) シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンが短繊維結晶であり、  
(3) 短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%以上が0.6 $\mu m$ 未満であり、70%以上が0.2 $\mu m$ 未満である、(b) 沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%；  
(1) 沸騰n-ヘキサン可溶分のみクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はC、留分を主成分とする不活性有機溶媒中におけるシス-1, 4重合とシンジオタクチック-1, 2重合からなるビニル・シス-ブタジエンゴム（以下、VCRと略す）の製造方法及びVCR組成物に関するものである。詳しくはシス-1, 4-ポリブタジエンであるブタジエンゴム（以下、BRと略す）の成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良したVCRの更なる改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来VCRの製造方法はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、塩化メチレンなどの不活性有機溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。又、前記溶媒は毒性の為、発癌作用の為に環境にとって非常に危険性のあるものであった。

【0003】 VCRの製造方法としては前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 $AlR_nX_{3-n}$ 、(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1, 5~2の数字)で表される有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してBRを製造して、次いでこの重合系に1, 3-ブタジエン及び/または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 $AlR_n$ 、(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合（以下、1, 2重合と略す）する方法（特公昭49-17666号、特公昭49-17667号）は公知である。

【0004】 また特公昭62-171号公報、特公昭63-36324号公報、特公平2-37927号公報、特公平2-38081号公報、特公平3-63566号公報にはVCRの製造法として二硫化炭素の存在下又は不在下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してVCRを製造したり、VCRを製造した後に1, 3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたVCRが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのVCRの製造方法はベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、塩化メチレンなどの不活性有機溶媒で行われているので重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーを必要とするし、人体に対する環境衛生な

どの欠点を有している。また配合物や加硫物物性などは更に改良する必要がある。本発明はこのような問題点を解決すべくなされたものであり、主に常温で沸点を有する不活性媒体中で水-有機アルミニウムクロライド-可溶性コバルト化合物を触媒成分として1, 3-ブタジエンを連続的にシス-1, 4重合した後に1, 3-ブタジエンを連続的に1, 2重合して沸騰n-ヘキサン不溶分(以下、H. Iと略す)3~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とするVCRの新規製造方法及びVCR組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 1, 3-ブタジエンとC、留分を主成分とする不活性有機溶媒を混合して、(B) 得られた1, 3-ブタジエンと不活性有機溶媒からなる混合物の水分の濃度を調節し、次いで、(C) シス-1, 4重合触媒の成分である一般式 $AlR_nX_{3-n}$ 。(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1, 5~2の数字)で表されるハロゲン含有の有機アルミニウム化合物とシス-1, 4重合触媒の他の成分である可溶性コバルト化合物とを前記混合物に添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合して、(D) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 $AlR_nX_{3-n}$ 。(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二酸化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合(以下、1, 2重合と略す)して新規なビニル・シス-ブタジエンゴム(以下、VCRと略す)が提供される。そして、C、留分を主成分とする不活性有機溶媒がn-ブタン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブテン-1から選択される。そして、以下の(a)及び(b)からなる：即ち、(a)沸騰n-ヘキサン不溶分が3~30重量%；(1)沸騰n-ヘキサン不溶分(以下、H. Iと略す)がシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン(以下、SPBDと略す)であり、(2)SPBDの分散形態が短繊維結晶であり、(3)短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満である、また(b)沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%；(1)沸騰n-ヘキサン可溶分のマイクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンからなるVCR組成物が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】まず本発明のVCRの製造方法及びVCR組成物の一態様を説明する。1, 3-ブタジエンと炭素数が4のC、留分を主成分とする不活性媒体は好ましくは1, 3-ブタジエンとC、留分を主成分とする不活性媒体との合計量に対する1, 3-ブタジエンの

割合が10重量%以上、特に10~60重量%となるように混合する。60重量%以上の場合にはVCRの製造方法の制御が困難となり、10重量%以下ではVCRの製造方法の効率が低下するので好ましくない。

【0008】炭素数が4のC、留分(以下、C、留分と略す)を主成分とする不活性有機溶媒としては、製造されるBRを溶解し、又は溶解しなくても攪拌や移送、伝熱、重合反応槽への付着がなく、触媒の活性に影響を及ぼさない不活性媒体であれば特に制限されないが、本発明ではC、留分を主成分とする不活性有機溶媒が使用される。好ましくはシス-2-ブテン、トランス-2-ブテンを50重量%以上含有し、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテン以外に、ブテン-1、n-ブタンなどのC、留分を主成分とする炭化水素が用いられる。炭素数がC、~C、留分を用いると低温・高圧下でのVCRの製造が必要となり生産性も低下しコスト高になるので経済的でない。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどの不活性溶媒を使用するとBR中へのSPBDの短繊維結晶の分散状態が本発明の如く形成されないため、優れたダイスウェル特性や高引張応力、引張強さ、高屈曲亀裂成長性能を発現しないので好ましくない。但し、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼンなどを、例えば触媒調製用溶媒として使用することはできる。

【0009】次に1, 3-ブタジエンと前記のC、留分を主成分とする不活性有機溶媒とを混合して得られた混合媒体中の水分の濃度を調節する。水分は前記媒体中の有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1~1.0モル、特に好ましくは0.2~1.0モルの範囲である。この範囲以外では触媒活性が低下したり、シス-1, 4構造含有率が低下したり、分子量が異常に低下又は高くなったり、重合時のゲルの発生を抑制することができず、このため重合槽などへのゲルの付着が起り、更に連続重合時間を延ばすことができないので好ましくない。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法(特開平4-85304号公報)も有効である。

【0010】1, 3-ブタジエンとC、留分を主成分とする不活性媒体溶液中の水分の濃度を調節して得られた溶液には有機アルミニウムクロライドを添加する。一般式 $AlR_nX_{3-n}$ で表される有機アルミニウムクロライドの具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライドなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウムクロライドの使用量の具体例としては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~5.0ミリモルが好ましい。



【0011】次いで、有機アルミニウムクロライドを添加した混合媒体に可溶性コバルト化合物を添加してシス-1, 4重合する。可溶性コバルト化合物としては、C<sub>1</sub>、留分を主成分とする不活性媒体又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は1, 3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(A1/Co)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物を使用することも可能である。

【0012】シス-1, 4重合する温度は0℃を超える温度〜100℃、好ましくは10〜100℃、更に好ましくは20〜100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する。重合時間(平均滞留時間)は10分〜2時間の範囲が好ましい。シス-1, 4重合後のポリマー濃度は5〜26重量%となるようにシス-1, 4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0013】本発明のシス-1, 4重合時に公知の分子置調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン(1, 2-ブタジエン)などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテン-1などのα-オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。シス-1, 4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上で、ムーニー粘度(MLV<sub>1+1</sub>, 100℃, 以下、MLと略す)10〜130、好ましくは15〜80であり、実質的にゲル分を含有しない。

【0014】前記の如くして得られたシス-1, 4重合反応混合物に1, 3-ブタジエンを添加しても添加しなくてもよい。そして、一般式A1R<sub>3</sub>で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合して沸点n-ヘキサン可溶分97〜70重量%とH<sub>2</sub>

Iが3〜30重量%とからなるVCRを製造する。一般式A1R<sub>3</sub>で表せる有機アルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は1, 3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5〜50ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01〜10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0015】1, 2重合する温度は0℃を超える温度〜100℃、好ましくは10〜100℃、更に好ましくは20〜100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンを1, 2重合する。1, 2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1〜50重量部、好ましくは1〜20重量部の1, 3-ブタジエンを添加することで1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は10分〜2時間の範囲が好ましい。1, 2重合後のポリマー濃度は9〜29重量%となるように1, 2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2重合に用いる重合槽としては1, 2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0016】重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェノール系の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、リン系のトリニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系のジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100重量部に対して0.001〜5重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したVCRを分離、洗浄、乾燥する。

【0017】このようにして得られたVCRは沸騰n-ヘキサン可溶分97〜70重量%とH<sub>2</sub>Iが3〜30重量%とからなり、沸騰n-ヘキサン可溶分はマイクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンであり、

H. I の融点が180～215℃のSPBDである。MLは20～150、好ましくは25～100である。VCR中に分散したSPBDはBRマトリックス中に微細な結晶として均一に分散し、SPBDの極微細短繊維結晶により結晶間距離が短縮されてその間にBRを拘束した構造となっており、その短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、且つ繊維長さの70%以上が0.2μm未満である。他方、従来のVCRは、その短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの98%以上が1.0μm未満であり、且つ繊維長さの70%以上が0.4μm未満であった。明らかに分布が異なっていた。

【0018】このようにして得られたVCRを分解除得した類の未反応の1, 3-ブタジエン、不活性媒体及び二硫化炭素を含有する混合物から蒸留により1, 3-ブタジエン、不活性媒体として分離して、一方、二硫化炭素を吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収する。また、前記の混合物から蒸留によって3成分を回収して、この蒸留から前記の吸着分離あるいは二硫化炭素付加物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンと不活性媒体とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と不活性媒体とは新たに補充した1, 3-ブタジエンを混合して使用される。

【0019】本発明による方法で連続運転すると、熱媒成分の操作性に優れ、高い熱媒効率で工業的に有利にVCRを連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や撹拌翼、その他撹拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

【0020】本発明により得られるVCRは単独でまたは他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で抽出し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他適宜の配合剤を加えて加硫し、タイヤ用として有用であり、トレッド、サイウォール、スティフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐磨耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0021】本発明により得られるVCRに前記の配合剤を加えて混練した組成物は、従来のベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、クロロベンゼンなどの溶媒を使用した方法で得られたVCRに比較してダイスウェル比（ $D_{sn}$ ）及び前記従来の方法によるダイ

スウェル比（ $D_{so}$ ）の関係を $D_{sn}/D_{so}$ の比とVCR組成物（配合物）中のH. I = w（重量%）の関係が以下の式で表されることを特徴とする。即ち、

$$D_{sn}/D_{so} \leq -0.02w + 1$$

但し、VCR組成物 = T（重量部）、VCR配合量 = v（重量部）及びVCR組成物中のH. I = w（重量%）の関係は $w = (vH. I) / T$ である。VCR組成物中のH. Iが増加するとダイスウェル比が小さくなり押出加工性が改善される。即ち、本発明のVCR組成物と従来のVCR組成物間のダイスウェル比の差は、配合物中のH. Iが増加する程大きくなり、押出加工性が良好になることを示す。

【0022】また、本発明により得られるVCR組成物（配合物）を加硫すると硬度や引張応力が向上する。特に100%引張応力の向上が著しく、前記従来の方法で得られたVCRに比較して補強効果が大幅に改善されており、本発明による100%引張応力（ $Mn_{100}$ ）及び前記従来の方法による100%引張応力（ $Mo_{100}$ ）の比と配合物中のH. I = w（重量%）の関係が以下の式で表されることを特徴とする。即ち、

$$Mn_{100}/Mo_{100} \geq 0.03w + 1$$

但し、 $w = (vH. I) / T$ であるのは前記の通りである。配合物のH. Iが増加すると加硫物の100%引張応力が大きくなる。即ち、本発明のVCRと従来のVCR間の100%引張応力の差は、配合物中のH. Iが増加する程大きくなり、補強効果が増大することを示す。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これらは本発明の目的を限定するものではない。また、VCRの素ゴムの物性、配合物の物性及び加硫物の物性は以下のようにして測定した。

沸騰n-ヘキサン不溶分、H. I：2gのVCRを200mlのn-ヘキサンにて4時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を重量%で示した。

沸騰n-ヘキサン不溶分の融点：；沸騰n-ヘキサン抽出残部を示差走査熱量計（DSC）による吸熱曲線のピーク温度により決定した。

沸騰n-ヘキサン可溶分のミクロ構造：；赤外吸収分光法により測定した。ムーニー粘度、 $ML_{1+1, 100}^{\circ}$ 、 $ML$ ：；沸騰n-ヘキサン可溶分、VCR及び配合物のムーニー粘度をJIS K6300に準じて100℃にて測定した値である。

T-cp：；沸騰n-ヘキサン可溶分やBRの25℃における5重量%トルエン溶液の粘度を測定してセンチポイズ（cp）で示した値である。

分子量分布：；沸騰n-ヘキサン可溶分のテトラヒドロフラン溶液にてゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、トソー社、HLC-802A）により40℃、標準ポリスチレンを使用した検量線より、重量平均分子量（ $M_w$ ）、数平均分子量（ $M_n$ ）及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）

n)を求めた。

$\eta_{sp}/c$ : ; 沸騰n-ヘキサン不溶分の分子量の大きさの目安として0.20g/dlのテトラリン溶液から135℃で還元粘度を測定した。

ダイスウェル比: ; 加工性測定装置(モンサント社, MPT)を用いて配合物の押出し加工性の目安として100℃, 100sec<sup>-1</sup>の剪断速度で押出し時の配合物の径とダイオリフィス径(但し, L/D=1.5mm/1.5mm)の比を測定し、ダイスウェル比を求めた。また、比較例1を100としてダイスウェル指数を算出した。これらの数値が小さい程加工性が良好なことを示す。

加硫条件: ; キュラストメーター(日本合成ゴム社, JSRキュラストメーター2F)を使用して配合物の加硫曲線を測定し、その結果から、150℃で40分、プレス加硫した。

硬さ・引張・引裂試験: ; 加硫物はJIS K6250, K6251, 及びK6252に準じて室温で測定してそれぞれ硬さ、100%引張応力(kg/cm<sup>2</sup>)、引張強さ(kg/cm<sup>2</sup>)、伸び(%), 引裂強さ(kg/cm)で示した。

屈曲亀裂成長性: ; JIS K6260に準じてストローク56mm、初期亀裂2mmで亀裂が15mmまで成長した時点の屈曲回数を示した。

電子顕微鏡写真: ; VCRを2mm角のサンプルに切りだし、一塩化硫黄/二硫化炭素=1:1溶液中に72時間浸漬して、VCRのシス部分の二重結合を選択的に加硫し、アセトンで十分洗浄した後3日間風乾した加硫物をマイクロームで超薄切片を切りだして四塩化オスミウム蒸気でVCRのビニル部分の二重結合を染色し、透過型電子顕微鏡(日立製, H-7100)で観察して得られた5,000倍写真からVCRのSPBD結晶の形態として短繊維の長軸の長さを目視で測定して0.2μm刻みで分布図を作成した。又、平均繊維長軸長さを求めた。

【0024】〔実施例1〕所定の水分を溶解した1,3-ブタジエンを32重量%濃度でシス-2-ブテンを主成分として含有するC、留分(68重量%)混合媒体(水分:2.09ミリセル/L)を毎時12.5リットル(二硫化炭素20mg/Lを含有する)を20℃に保持された容量2リットルの攪拌機付きステンレス製熟成槽に供給すると共にジエチルアルミニウムクロライド(10重量%のn-ヘキサン溶液, 3.13mmol/L)を供給し、この反応槽溶液におけるジエチルアルミニウムクロライド/水セル比を1.5に調整する。得られた熱成液を40℃に保持された容量5リットルの攪拌機付きステンレス製シス重合槽に供給する。このシス重合槽にはコバルトオクトエート(コバルトオクトエート0.0117mmol/L, n-ヘキサン溶液)と分子重調節剤1,2-ブタジエン(1,2-ブタジエン8.

2mmol/L; 1.535mmol/Lのn-ヘキサン溶液)が供給される。得られたシス重合液を内容5リットルのリボン型攪拌機付きステンレス製1,2重合槽に供給し、35℃で10時間連続重合した。この1,2重合槽にはトリエチルアルミニウム(10重量%のn-ヘキサン溶液, 4.09mmol/L)を連続的に供給した。得られた重合液を攪拌機付混合槽に供給し、これに2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをゴムに対して1PHR加え、更にメタノールを少量加え重合を停止した後、未反応1,3-ブタジエン及びC、留分を蒸発除去し、高温で真空乾燥してVCR8.3kgを得た。このVCRのML=57, H.I.=11.1%, H.I.の融点=204.1℃, H.I.の $\eta_{sp}/c=1.84$ , 沸騰n-ヘキサン可溶分のML=30, 沸騰n-ヘキサン可溶分のT-cp=62, 沸騰n-ヘキサン可溶分のシス-1,4構造=98.5%, Mw=465.000, Mn=188.000, Mw/Mn=2.47であった。透過型電子顕微鏡観察写真から得られた短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、且つ繊維長さの70%以上が0.2μm未満であった。

【0025】〔実施例2〕実施例1と同様にしてシス重合して1,2重合した。1,2重合槽にはコバルトオクトエート0.1252mmol/Lとした以外は実施例1と同様に運転して3時間連続重合して、処理してVCR2.3kgを得た。このVCRのH.I.は17.1%, H.I.の融点は203.0℃, H.I.の $\eta_{sp}/c=1.59$ であった。このVCRにBR(ML=29, T-cp=58, Mw=459.000, Mn=185.000, Mw/Mn=2.47)をドライブレンドしてVCRをH.I.=12%に調整した。このVCRのML=56, H.I.=12.0%, H.I.の融点=203.0℃, H.I.の $\eta_{sp}/c=1.59$ , 沸騰n-ヘキサン可溶分のT-cp=55であった。

【0026】〔比較例1〕不活性媒体にベンゼン-C4留分混合溶媒(ベンゼン30重量%とシス-2-ブテンを主成分とするC4留分39重量%)とした場合のVCR(宇部興産社製, UBEPOL-VCR412, ML=43, H.I.=11.1%)であり、H.I.の融点=201.4℃, H.I.の $\eta_{sp}/c=1.87$ であった。沸騰n-ヘキサン可溶分のML=32, 沸騰n-ヘキサン可溶分のシス-1,4構造=97.5%, Mwは483.000, Mnは198.000, Mw/Mn=2.43であった。透過型電子顕微鏡観察写真から得られた短繊維結晶の長軸長さの分布は繊維長さの98%以上が1.0μm未満であり、且つ繊維長さの70%以上が0.4μm未満であった。

【0027】〔比較例2〕比較例1と同様の混合溶媒を用いて得られたBR(宇部興産社製, UBEPOL-BR150)であり、ML=43, シス-1,4構造=9

7.7%, T-cp=75, Mw=563,000, Mn=206,000, Mw/Mn=2.73であった。 \* [0031]  
【表2】

【0028】前記の実施例1及び2と比較例1及び2を表1の配合表に従って、一次配合した配合物に硫黄及び加硫促進剤以外の配合剤を混合して配合物の物性をそれぞれ測定して表2及び表3に示した。

【0029】前記の実施例1及び2と比較例1及び2を表1の配合表に従ってパンバリーミキサーにて一次配合した配合物に硫黄、加硫促進剤をオープンロールで二次配合して150℃でプレス加硫した。目的物性に応じて物性測定用試料を作成して、加硫物性をそれぞれ測定して表4に示した。電子顕微鏡観察写真からVCR中に分散したSPBDの短繊維結晶長軸の長さの分布を図1に示した。また、実施例1及び比較例1の平均繊維長軸長さは0.13μm及び0.30μmであり、明らかに極微細分散であり、分布も異なっていた。

【0030】

【表1】

配 合	配合量(重量部)	20
VCR (or BR)	100	
カーボンブラック (HAF)	50	
プロセスオイル	10	
亜鉛華 1号	5	
ステアリン酸	2	
酸化防止剤*	1	
加硫促進剤**	1	30
硫 黄	1.5	

\*アンテージAS:アミンとケトンの反応生成物

(大内新興化学工業社製)

\*\*ノクセラ-CZ: N-シクロヘキシル-2-ベンゾ

チアゾリルスルフェンアミド(大内新興化学工業社製)

\*

ゴム物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ML <sub>1+2</sub> (100)	57	58	45	43
HI (%)	11	12	11	0

比較例1:宇部興産社製, UBEPOL-VCR412

比較例2:宇部興産社製, UBEPOL-BR150

【0032】

\* \* 【表3】

配合物物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ML... 100℃	84	83	79	72
ダイスウェル比	1.43	1.41	1.84	2.59
ダイスウェル指数	78	77	100	141

【0033】

※ ※ 【表4】

加硫物物性	実施例		比較例	
	1	2	1	2
硬 さ	74	74	70	61
100%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	61	59	44	20
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	208	203	199	200
伸び (%)	340	340	340	460
引裂強さ (kg/cm)	74	78	76	72
屈曲亀裂成長性 (回×10 <sup>4</sup> )	45	48	35	0.3

【0034】

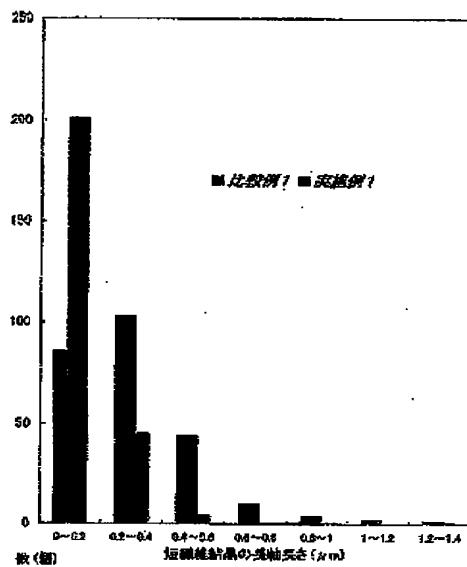
【発明の効果】本発明のビニル・シスポリブタジエン（VCR）はシンジオタクチック-1、2-ポリブタジエン（SPBD）結晶が極微細な構造でシス-1、4-ポリブタジエン（BR）マトリックス中に均一に分散して、更に極微細に分散した短繊維結晶がBR成分を結晶間で拘束することで、高硬度、高引張応力の増強効果を発現する。配合物のダイスウェル比が小さく押出加工性

能が優れると共に加硫物は高硬度、高引張応力、優れた耐屈曲亀裂成長性であるので自動車タイヤの各部分の薄肉化やカーボンブラックなどの充填剤の低減などに寄与でき、低燃費タイヤ用途に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例1及び比較例1のVCRのSPBDの微細の形状を示す電子顕微鏡写真を観察して得られた短繊維結晶の長軸長さの分布図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC031 BL012 FD010 GN01  
 GN01  
 4J100 AS02P CA01 CA12 CA15  
 FA09 FA19 FA30 FA41 JA28  
 JA29